

06.03.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/PTO 28 JUN 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月14日

REC'D 28 MAR 2003

IPO

PCT

出願番号

Application Number:

特願2002-070383

[ST.10/C]:

[JP2002-070383]

出願人

Applicant(s):

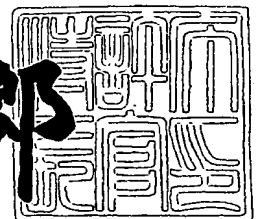
日立化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010765

【書類名】 特許願

【整理番号】 13103090

【提出日】 平成14年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 8/10

【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及び燃料電池用セパレータを用いた燃料電池

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 鈴木 孝幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 田代 了嗣

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-3259-6371

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及び燃料電池用セパレータを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒鉛粉及び樹脂を含む成形体からなり、80℃に保った成形体体積の30倍の水に100時間浸漬した後の、浸漬水中に溶出したナトリウム、カリウム、鉄、ニッケル、マグネシウムの合計濃度が20ppm以下及び硫黄の濃度が30ppm以下である燃料電池用セパレータ。

【請求項 2】 黒鉛粉が、膨張黒鉛シート粉碎粉及び樹脂が、熱硬化性樹脂である請求項 1 記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の燃料電池用セパレータを有してなる燃料電池。

【請求項 4】 固体高分子型である請求項 4 記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用セパレータ、特に固体高分子型に適した燃料電池用セパレータ及び燃料電池用セパレータを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は近年、化石燃料の消費による地球温暖化防止及び省エネルギーの観点から非常に注目され、特に固体高分子型の燃料電池について、定置型発電機、燃料電池自動車等への応用を目的に国内外の研究機関や企業で精力的な研究開発が進められている。

【0003】

固体高分子型の燃料電池は、高分子イオン交換膜からなる電解質膜を触媒電極で挟み、さらにその外側にセパレータと呼ばれる板状の部材を配置した単セルが基本単位となり、この電解質膜の片面に水素、メタノール等の燃料を供給し、反対の面には酸化剤である空気などを供給して、このときに生じる電気化学反応に

より電極間に発生する電気エネルギーを取り出すものである。なお、単セルの起電力は数百mVであることから、実際の機器に燃料電池を応用する際には、数百セルを積層したスタックの状態とすることが必要である。

【0004】

この燃料電池の構成部材の一つであるセパレータは、燃料及び酸化剤を定量的かつ安定に面内に供給するための細かい流路が形成されている。

また、セパレータは発生する電気エネルギーを外部に伝達するための導電性、燃料と酸化剤が混合しないためのガス不透過性、単セルを多数積層し、圧縮、締結したときに破損しないための機械的特性等も必要とされる。

【0005】

さらに、一つの燃料電池スタックに使用されるセパレータは数百枚の単位となることから、スタック全体をコンパクト化するために、セパレータの板厚を薄くしても上記特性を保つ必要があり、かつ一枚当たりのコストの低減も急務となっている。

【0006】

固体高分子型燃料電池においては、燃料と酸化剤の反応により水が生成する。また、運転温度を一定温度に保つため、冷却水をスタック内に流通させる必要がある。さらに、電解質膜は十分水を含んだ状態で性能を発揮するため、必要に応じて水蒸気をスタック内に供給する必要もある。

【0007】

このように、燃料電池においては水が燃料、酸化剤と共に重要な役割を果たすものであり、当然セパレータも水と接触した状態で使用される。運転時にセパレータから水中に不純物が溶出すると、電解質膜や触媒電極が汚染されて発電効率が低下したり、冷却水である純水の導電率が増加し、冷却水を通じてセル間が短絡することもある。このため、水への溶出分が少ないことも、セパレータの材質への重要な要求項目の一つとなっている。

【0008】

セパレータの材料としては、これまでに大きく分けて金属、黒鉛材料、黒鉛粉／樹脂成形材が研究、開発されてきた。このうちの金属については、腐食による電

気抵抗値の増大や金属イオンの溶出による電池特性劣化の問題があり、比重が大きいことからスタック重量も非常に重いものになってしまう。

【0009】

これまで研究開発の段階で多く使用されてきた人造黒鉛材料のセパレータは、等方性及び異方性の人造黒鉛ブロックより黒鉛板を切りだし、表面の流路を形成するためにプログラム制御の加工機で長時間かけてドリル加工を行う製造方法である。また、多孔質材であるために、加工後に樹脂含浸を実施してガス不透過性を付与する工程も不可欠であり、セパレータの単価は極端に高いものとなっていた。

【0010】

これらに対し、国際公開番号W097/02612号明細書に示されるような黒鉛粉／樹脂成形材は、炭素粉や黒鉛粉と熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の混合物を原料として、熱圧成形、射出成形等の方法により流路構造を形成するもので、上記の2つの方法に比べ大幅なコスト低減が可能となり、将来的に燃料電池が普及した際の大量生産に対応できる方法である。

【0011】

しかしながら、黒鉛粉／樹脂成形材により得られるセパレータは、樹脂により黒鉛粉を結合している構造のため、運転中に黒鉛粉と樹脂の間に水が進入し表面積が増大し易く、樹脂含浸の人造黒鉛材料セパレータに比べ樹脂含有量が多いことも相まって、金属不純物を始めとする水への溶出分が多い傾向にある。このため、成形セパレータを使用した燃料電池は、人造黒鉛材料セパレータを使用したものに比べ、運転時間が長くなると電池特性の劣化が生じやすくなることが多く、信頼性、耐久性に問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、長時間運転しても電池特性の劣化が生じ難い燃料電池用セパレータ及びこれを用いる燃料電池を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明は、次のものに関する。

1. 黒鉛粉及び樹脂を含む成形体からなり、80℃に保った成形体体積の30倍の水に100時間浸漬した後の、浸漬水中に溶出したナトリウム、カリウム、鉄、ニッケル、マグネシウムの合計濃度が20ppm以下及び硫黄の濃度が30ppm以下である燃料電池用セパレータ。
2. 黒鉛粉が、膨張黒鉛シート粉砕粉及び樹脂が、熱硬化性樹脂である項1記載の燃料電池用セパレータ。
3. 項1又は2記載の燃料電池用セパレータを有してなる燃料電池。
4. 固体高分子型である項3記載の燃料電池。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明は、成形体を80℃に保った成形体体積の30倍の水に100時間浸漬し、その浸漬水を分析することを特徴とする。本発明において、浸漬水の温度を80℃としたのは、一般的な固体高分子型燃料電池の使用温度に合わせたものである。また浸漬時間を100時間としたのは、浸漬液中の不純物量が十分飽和する時間であるため、安定した分析が可能となるからである。なお、浸漬の温度、時間共に±5%程度のずれは測定結果に影響を及ぼさないため、実際の測定においては±5%の範囲内で温度、時間が異なっても実質的に請求範囲の条件とみなす。

【 0 0 1 6 】

浸漬する水の体積は、成形体が完全に水中に浸漬することが必要であるが、あまり多すぎると溶出された不純物の濃度が低下し、分析の精度が低下する。このような観点から、本発明において水の体積は、被分析物である成形体の30倍とした。なお、実際の測定において、加熱保持中に水の蒸発が生じ体積が減少する場合には、浸漬後に減少した分の水を加え30倍の体積に戻すようにした。

【 0 0 1 7 】

水の体積は±5%程度ずれても不純物濃度分析の誤差範囲となる。従って、本発明でいう水の体積は、実際の測定において±5%の範囲内で異なっても、

実質的に本発明に含まれる範囲の条件とみなす。

【0018】

浸漬に使用する水は測定バックグラウンドとなるため、不純物が多いと正確な測定ができなくなるが、極端に純度の高い、所謂、超純水のレベルは不必要である。ナトリウム、カリウム、鉄、ニッケル、マグネシウムの合計濃度が3 ppm以下であることが望ましい。

【0019】

本発明においては、浸漬水中に溶出したナトリウム、カリウム、鉄、ニッケル、マグネシウムの金属不純物の合計濃度は20 ppm以下及び硫黄の濃度は30 ppm以下、好ましくは金属不純物の合計濃度は10 ppm以下及び硫黄の濃度は25 ppm以下、さらに好ましくは金属不純物の合計濃度は6 ppm以下及び硫黄の濃度は15 ppm以下とされ、それぞれ0 ppmであることが最も好ましく

、いずれも上記の範囲を超える場合には、このセパレータを用いて組み立てた燃料電池は、長時間運転すると性能が劣化する。

【0020】

なお、これら金属不純物の分析は、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP分析）
、原子吸光光度計等の公知の分析方法で実施すればよく、特に分析方法に制限はない。

硫黄の分析についても、試料を燃焼させ発生ガスを捕集液中に採取し、イオンクロマトグラフにより分析する等の公知の方法で実施すればよく、特に制限はない。

【0021】

本発明における燃料電池セパレータは、黒鉛粉及び樹脂を含む成形体からなるものである。セパレータの形状については特に制限はないが、リブと呼ばれる、燃料ガス、空気、冷却水等を面内に均一に供給するための複雑な溝が全面にわたり形成されており、周辺には把持部としての役割を果たす平坦部や、ガス、冷却水をセパレータまで供給、排出するためのマニホールド又はスタックを締結する

ためのボルトが貫通する穴部が形成された形態をとるのが一般的である。寸法は、燃料電池システムの用途、設計コンセプトに依存するが、概ね一辺の長さが数十mmから300mm程度が一般的であり、板厚は0.2～6mm程度である。

【0022】

成形体の製作については特に制限はないが、圧縮成形、射出成形等の公知の方法で成形することが好ましい。

本発明で使用する黒鉛粉としては、公知の人造黒鉛、天然黒鉛及びこれらから生成される膨張黒鉛の何れでもよいが、軽量化及び機械強度（靱性）を重視する場合、膨張黒鉛、特に膨張黒鉛シート粉碎粉を使用することが好ましい。

【0023】

膨張黒鉛は、一般に人造黒鉛又は天然黒鉛を酸性物質及び酸化剤を含む溶液中に浸漬して黒鉛層間化合物を生成させ、これを加熱して黒鉛結晶のC軸方向を膨張させる工程で製造される。本発明で好ましいとして使用される膨張黒鉛シート粉碎粉とは、前記工程で得られた膨張黒鉛粉をプレス、ロール等の方法で圧縮してシート形状とし、これを粉碎した粉体であり、必要に応じて分級を行う。シート化してから粉碎する理由は、シート化しない膨張黒鉛粉は嵩密度が 0.05 g/cm^3 と非常に低いため、粉碎機での粉碎が困難となるからである。

【0024】

本発明に用いられる膨張黒鉛シート粉碎粉の平均粒径は、数平均粒径で $50\text{ }\mu\text{m}$ ～ $400\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $70\text{ }\mu\text{m}$ ～ $300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。また嵩密度は、 0.05 g/cm^3 ～ 1 g/cm^3 の範囲が好ましく、 0.1 g/cm^3 ～ 0.6 g/cm^3 の範囲がさらに好ましい。

上記の平均粒径は、例えば、(株)島津製作所製、SALD-3000J等の各種粒度分布測定装置により測定することができる。また嵩密度は、例えば、メスシリンダーに膨張黒鉛シート粉碎粉を一定量入れ、振動を与えて膨張黒鉛シート粉碎粉を充填したときの体積から算出して求めることができる。

【0025】

なお、上記膨張黒鉛の層間化合物生成工程では、酸性物質として一般に硫酸が使用されるため、膨張黒鉛を原料とする黒鉛粉には硫酸根が残留し易く、他の一

般的な人造黒鉛に比べ硫黄分を多く含有する。このため、硫黄分の低減や、導電率を低減するために、硫酸根を低減する処理を加えることが望ましい。この硫酸根低減の処理方法としては、300℃以上の温度で熱処理することが好ましい。

【0026】

また、熱処理の雰囲気は、大気中又は窒素などの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。但し、大気中で行う場合は、熱処理温度が高くなると黒鉛の酸化が生じるため、300℃～500℃の温度で熱処理することが好ましい。一方、不活性ガス雰囲気下で行う場合は、上限温度については特に制限はない。

熱処理を行う場合の時期は、膨張直後、シート化した状態、粉砕後の何れの段階でもよく、特に制限はない。

【0027】

本発明において、使用する樹脂の化学構造、分子量及び種類に制限はなく、例えば、粉末状のフェノール樹脂、エポキシ樹脂（硬化剤と併用）、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂、フェノキシ樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂が成形方法によって使い分けて使用されるが、本発明のような成形体を得る場合は、熱硬化性樹脂を使用して圧縮成形することが好ましい。熱硬化性樹脂の中でも、経済性、作業性、硬化後の特性バランスが優れることから、フェノール樹脂を使用することが好ましい。

【0028】

樹脂として粉末状のフェノール樹脂を用いる場合、その粒度分布に特に制限はないが、乾式混合性を考慮すると、数平均粒径で1 μm ～1000 μm の範囲が好ましく、5 μm ～50 μm の範囲がさらに好ましい。数平均粒径が1 μm 未満の場合、粉末状フェノール樹脂を使用した場合、樹脂の凝集が問題となり、膨張黒鉛シート粉砕粉との均一混合が望めなくなる傾向があり、一方、数平均粒径が1000 μm を超える場合、上記と同様に均一な混合が難しくなり、得られる成形体の密度が部分的にばらつく傾向がある。

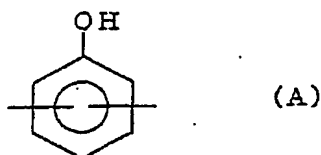
【0029】

フェノール樹脂としては、粉体特性として粒径が均一であり、またブロッキング（粉の凝集）が少ないこと、反応時に発生ガスが少なく成形が容易であること

、熱処理が短時間で終了する等の特長を備えたフェノール樹脂が好ましく、中でも開環重合により重合するジヒドロベンゾオキサジン環を含むフェノール樹脂〔一般式 (A) 及び (B) に示す化学構造単位を有する〕を用いることが好ましい。

【0030】

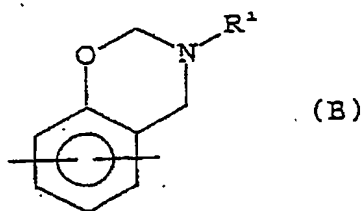
【化1】



(式中、芳香環に結合する水素はヒドロキシル基のオルト位の1つを除き、炭素数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～3のアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基等の炭化水素基で置換されていてもよい)。

【0031】

【化2】



(式中、 R^1 は、炭素数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基又は炭素数1～3のアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基等の炭化水素基であり、芳香環に結合する水素は、同様の炭化水素基で置換されていてもよい)。

【0032】

本発明で使用する膨張黒鉛シート粉碎粉と樹脂との混合割合は、目標とする最終成形体である燃料電池用セパレータの諸特性値を考慮して任意に決定されるが、通常混合比率で膨張黒鉛シート粉碎粉／樹脂＝95／5～40／60（重量比

）の範囲が好ましく、90/10～50/50（重量比）の範囲がさらに好ましい。ここで混合する膨張黒鉛シート粉碎粉の配合量が95重量%を超える場合、ガス透過性及び機械強度が低下する傾向があり。一方、配合量が50重量%未の場合、導電性物質である膨張黒鉛シート粉碎粉の配合量が少なすぎ電気特性が悪化する傾向がある。

【0033】

膨張黒鉛シート粉碎粉と樹脂の混合方法に特に制限はないが、膨張黒鉛シート粉碎粉の微粉化を防止する上で混合時の膨張黒鉛シート粉碎粉に大きな剪断力が加わらないシェイカー、Vブレンダー等を使用した乾式混合方法によることが好ましい。混合時に膨張黒鉛が微粉化した場合、得られる燃料電池用セパレータの機械強度が急激に低下する傾向がある。

【0034】

また、燃料電池用セパレータへの成形に際し、上記混合粉を直接、成形材料粉として使用することができるが、さらなる成形時の作業性を向上させるために、混合粉を加圧成形しシート状にしたもの（以下、「成形用シート」という）を成形に供することが好ましい。

【0035】

成形用シートの製造法に特に制限はないが、例えば混合物投入タンク、材料を一定厚さにするゲート調整機、一定幅に仕上げるスリッター、前記加工材料を移送する移送装置、シート化する圧延ロール等から構成される成形用シートの製造装置等を使用することができる。

【0036】

成形用シートは、その強度を向上させるために成形用シートに含まれる樹脂の硬化反応を部分的に進めるか、部分的に（完全にではなく）熱溶融させてから燃料電池用セパレータの製造に供することができる。硬化反応又は熱溶融させる方法に制限はないが、例えば、得られた成形用シートを加熱する方法、さらに具体的には前記の圧延ロールを加熱装置が付属されたものとし、この圧延ロールを通すときに加熱する方法、得られた成形用シートを加熱オープンに通す方法等がある。

【 0 0 3 7 】

前記成形体（燃料電池用セパレータ）を得るための成形方法については特に制限はないが、成形機のコスト、得られる成形体の板厚精度、電気特性及び機械特性を決定づける樹脂中における膨張黒鉛シート粉碎粉の最適な配向等を考慮すると圧縮成形法が好ましい。

【 0 0 3 8 】

成形体の嵩密度については特に制限はないが、例えば、平坦部の嵩密度は 1.35 g/cm^3 以上が好ましく、 $1.40 \text{ g/cm}^3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ の範囲がさらに好ましい。またリブ部の嵩密度は 1.35 g/cm^3 以上が好ましく、 $1.45 \text{ g/cm}^3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ の範囲がさらに好ましい。上記の嵩密度を有することで、十分な気密性と板厚精度を得やすくなる。

【 0 0 3 9 】

なお、成形する際、一般にリブ部と平坦部で、単位面積当たりの原料の充填量が同じ場合、平坦部の嵩密度は低くなる。このためリブ部及び平坦部の嵩密度を同時に上記の範囲にするためには、材料の充填量を変える必要があり、例えば、必要に応じて成形体の平坦部の形状に合わせた成形用シートを追加したり又は強度向上の役割も兼ねたガラスクロスなどの補強シートに重ね合わせて使用してもよい。

【 0 0 4 0 】

以下、本発明の実施例の形態を図面により説明する。

図 1 は、本発明の一実施例になる燃料電池用セパレータ（ア）の形状を示す平面図、図 2 は図 1 の X-X 断面図、図 3 は、本発明の他の一実施例になる燃料電池用セパレータ（イ）の形状を示す平面図及び図 4 は、図 3 の Y-Y 断面図で、1 はガスと冷却水の供給路を確保するためのリブ（溝）を有するリブ部、2 はガスと冷却水を供給するための穴部、3 は平坦部、4 は突起部、5 は溝部及び 6 は底部（底面）である。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

(1) 膨張黒鉛シート粉碎粉の製造

濃硫酸（濃度 98 重量％）15 リットルを容積 40 リットルのガラスフラスコに入れ、ここに天然黒鉛（中国産、固定炭素 99 ％以上、粒径 50 メッシュ以下）3 kg を投入し、ガラス羽根を取り付けた攪拌モータ（回転数 150 min^{-1} ）で 5 分間攪拌した。その後、過酸化水素水（濃度 35 重量％）0.75 リットルを添加し、15 分攪拌した後、減圧濾過で固形分を分離した。この固形分を別容器に移し 10 リットルの水を加え、30 分間攪拌した後に再度減圧濾過を実施して水を分離し、酸処理黒鉛を得た。

【0042】

得られた酸処理黒鉛をホーロー製のバットに移し平らにならし、 110°C に昇温した乾燥機で 1 時間熱処理して水分を除去した。このものをさらに 800°C に昇温した加熱炉に 5 分間入れ、膨張黒鉛を得た。冷却後、この膨張黒鉛をロールで圧延して密度が 1.0 g/cm^3 及び厚みが 1.0 mm のシートに加工した。得られたシートを粗粉碎機（ホソカワミクロン（株）製、ロートプレックス（商品名））で粉碎後、微粉碎機（奈良機械製作所（株）製、自由粉碎機 M-3（商品名））で粉碎し、数平均粒径が $250 \mu\text{m}$ で、嵩密度が 0.25 g/cm^3 の膨張黒鉛シート粉碎粉を得た。

【0043】

(2) 成形用混合粉の製造

(1) で得た膨張黒鉛シート粉碎粉と粉末状フェノール樹脂（日立化成工業（株）製、商品名 HR1060、数平均粒径が $20 \mu\text{m}$ ）を重量比で膨張黒鉛シート粉碎粉：粉末状フェノール樹脂が 70：30 の割合で配合し、V ブレンダーで乾式混合して混合粉を得た。

【0044】

得られた混合粉を圧延ロールなどからなるシート成形機を用いて成形し、燃料電池用セパレータ（ア）用として単位面積当たりの重量が 0.28 g/cm^2 、厚さが 5 mm で寸法が $200 \times 200 \text{ mm}$ の成形用シートを 11 枚得た。また燃料電池用セパレータ（イ）用として単位面積当たりの重量が 0.34 g/cm^2

、厚さが6mmで寸法が200×200mmの成形用シートを11枚得た。

【0045】

(3) 燃料電池用セパレータの製造

次に、図1及び図2に示す形状の燃料電池用セパレータ（ア）並びに図3及び図4に示す形状の燃料電池用セパレータ（イ）を得るために、それぞれの金型を使用し成形を行った。このうち図1及び図2に示す形状の燃料電池用セパレータ（ア）を得るための金型は、縦、横共に200mmの大きさで、下型〔成形後図1のB面（裏面）となる部分〕は凹凸がなく平坦な型とし、上型〔成形後図1のA面（表面）となる部分〕は突起部を有する型とした。ただし、リブの高さが0.6mm、リブピッチが2mm、リブの幅が2mm及びリブテーパが10度になるような形状とした。なおリブ部1が形成される領域は中央部の150mm×150mmとした。

【0046】

一方、図3及び図4に示す形状の燃料電池用セパレータ（イ）を得るための金型も、縦、横共に200mmの大きさで、下型〔成形後図3のB面（裏面）となる部分〕及び上型〔成形後図3のA面（表面）となる部分〕の両金型は共に突起部を有する型とした。このうち下型は、リブの高さが0.5mm、リブピッチが6mm、リブの幅が6mm及びリブテーパが10度になるような形状とした。また上型は、図1及び図2に示す形状の燃料電池用セパレータ（ア）を得るための上型と同じ形状とした。

【0047】

まず、燃料電池用セパレータ（ア）用の上下金型及び金型外枠を180℃に加熱し、下型に（2）で得た単位面積当たりの重量が 0.28 g/cm^2 の成形用シートを載置し、その上部に上型の突起部を有する部分を下に向けてセットし、その後180℃、面圧19.6MPa（ $2 \times 10^6\text{ kg/m}^2$ ）の条件で10分間成形し成形体を取り出した。次いで200℃30分間の後硬化処理を実施し、平均板厚が2.0mmの成形体を得た。この成形を11回繰り返して得られた成形体のうちの10枚について、平坦部3の所定の位置に穴部2を簡易打ち抜き機で打ち抜いて図1及び図2に示す形状の燃料電池用セパレータ（ア）を得た。

【0048】

一方、燃料電池用セパレータ（イ）用の上下金型及び金型外枠を 180°C に加熱し、下型に（2）で得た単位面積当たりの重量が 0.34 g/cm^2 の成形用シートを載置し、以下上記と同様の工程を経て成形体を得た。得られた成形体の平均板厚は 2.6 mm であり、この成形を11回繰り返して得られた成形体のうちの10枚について、平坦部3の所定の位置に穴部2を簡易打ち抜き機で打ち抜いて図3及び図4に示す形状の燃料電池用セパレータ（イ）を得た。なお図1、図2、図3及び図4において、4は突起部、5は溝部及び6は底部（底面）である。

【0049】

実施例2

実施例1で得た膨張黒鉛シート粉碎粉を、電気炉を用いて大気雰囲気中で 400°C 、3時間の熱処理を行った。この熱処理工程を追加した数平均粒径が $250\text{ }\mu\text{m}$ で、嵩密度が 0.25 g/cm^3 の膨張黒鉛シート粉碎粉を用いた以外は実施例1と同様の工程を経て燃料電池用セパレータ（ア）及び燃料電池用セパレータ（イ）をそれぞれ10枚、穴部打ち抜き未実施の成形体をそれぞれ1枚得た。

【0050】

実施例3

実施例1で得た膨張黒鉛シート粉碎粉を、電気炉を用いて塩素ガスを添加した窒素雰囲気中で 2800°C 、12時間の熱処理を行った。この熱処理工程を追加した数平均粒径が $250\text{ }\mu\text{m}$ で、嵩密度が 0.25 g/cm^3 の膨張黒鉛シート粉碎粉を用いた以外は実施例1と同様の工程を経て燃料電池用セパレータ（ア）及び燃料電池用セパレータ（イ）をそれぞれ10枚、穴部打ち抜き未実施の成形体をそれぞれ1枚得た。

【0051】

比較例1

実施例1の（1）における酸処理黒鉛の作製工程で、水を加えた後の攪拌時間を5分間とした以外は実施例1と同様の工程を経て燃料電池用セパレータ（ア）及び燃料電池用セパレータ（イ）をそれぞれ10枚、穴部打ち抜き未実施の成形

体をそれぞれ1枚得た。

【0052】

比較例 2

実施例1の(1)における酸処理黒鉛の膨張工程で用いた容器を、ステンレスのバットとした以外は実施例1と同様の工程を経て燃料電池用セパレータ(ア)及び燃料電池用セパレータ(イ)をそれぞれ10枚、穴部打ち抜き未実施の成形体をそれぞれ1枚得た。

【0053】

比較例 3

実施例1の(3)における成形後の後硬化処理を省略した以外は実施例1と同様の工程を経て燃料電池用セパレータ(ア)及び燃料電池用セパレータ(イ)をそれぞれ10枚、穴部打ち抜き未実施の成形体をそれぞれ1枚得た。

【0054】

次に、実施例1～3及び比較例1～3で得た穴部打ち抜き未実施の成形体の平坦部から、幅が25mm及び長さが50mmの試片を1枚ずつ切り出した。得られた試片を純水で良く洗浄した後、純水で良く洗浄したガラス瓶に入れ、それぞれ体積の30倍の純水に浸漬した。

【0055】

これを温度が $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及び湿度が95%に保った恒温恒湿槽に入れ100時間保持した。冷却後の浸漬水に含有される金属不純物を誘導結合プラズマ発光分光法で測定した。さらに、各試料を燃焼させたガスを捕集液中に採取し、これをイオンクロマトグラフで分析する方法によって、浸漬水に含有される硫黄分を測定した。これらの結果を表1に示す。

なお、浸漬に使用した使用した純水の中の、ナトリウム、カリウム、鉄、ニッケル、マグネシウム、硫黄は全て検出加減以下であった。

【0056】

また、実施例1～3及び比較例1～3で得た燃料電池用セパレータ(ア)及び燃料電池用セパレータ(イ)を用いて燃料電池を組立て、電池特性を確認した。先ず、白金触媒を担持したカーボン粉及びパーフルオロスルホン酸粉末をエタノール

ールに分散させペーストを作製し、これをカーボンペーパーに均一に塗布し電極触媒層を形成した。このペーストを塗布したカーボンペーパー2枚を150mm角に切断し、ペースト面が内側になるようにして厚さ50 μ mのパーフルオロスルホン酸膜（商品名：ナフィオン、デュボン社製）を挟み込み、加熱しながら圧着して膜電極複合体（MEA）を作製した。

【0057】

次に、実施例1～3及び比較例1～3で得た図1及び図2に示す形状の燃料電池用セパレータ（ア）並びに図3及び図4に示す形状の燃料電池用セパレータ（イ）を各々10枚ずつ用い、上記MEAを図1に示す燃料電池用セパレータ（ア）のA面（表面）と図3に示す燃料電池用セパレータ（イ）のA面（表面）の間に挟み込み、両セパレータのリブ部1及び穴部2周辺を液体パッキン（シリコーンゴム）でシールし、単セルを10セット作製した。

【0058】

次いで、得られた10セットの単セルを、外側面である図1に示す燃料電池用セパレータ（ア）のB面（裏面）と隣り合う図3に示す燃料電池用セパレータ（イ）のB面（裏面）のリブ部1及び穴部2周辺を液体パッキン（シリコーンゴム）でシールしながら積層し、積層体の上下を剛性のある板で挟み込み、500KPaの面圧をかけて固定し、電池特性確認用のスタックを得た。

【0059】

このようにして得られた電池特性確認用のスタックに穴（マニホールド）部2を通じて水素ガス、空気及び冷却水を供給し、80℃に保持して0.4mA/cm²の電流密度で、各単セルの出力電圧を測定しながら運転を行った。運転時間は100時間を目標とし、問題のなかった場合は100時間の時点での10セルの平均電圧を、問題が発生し運転が停止した場合は、その直前の時点での10セルの平均電圧を、それぞれ表1に示す。

【0060】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
金属不純物 (ppm)	Na	3	2	ND	3	4	8
	K	2	ND	ND	2	2	4
	Fe	ND	ND	ND	ND	25	3
	Ni	ND	ND	ND	ND	10	ND
	Mg	ND	ND	ND	ND	3	ND
	合計	5	2	ND	5	44	15
硫黄 (ppm)		20	12	2	70	22	32
運転時間 (時間)		100	100	100	2	100	60
平均電圧 (V)		0.75	0.77	0.78	0.70	0.56	0.73

NDは検出されないものを示す (1 ppm未満)

【0061】

表1に示されるように、本発明になる実施例1～3の燃料電池用セパレータは、浸漬水への金属不純物及び硫黄の溶出量が少なく、100時間の運転に対しても高い出力であることが明らかである。

これに対し、比較例1の燃料電池用セパレータは、浸漬水への硫黄の溶出量が多く、2時間でセル間が短絡し、また比較例2の燃料電池用セパレータは、浸漬水への金属不純物及び硫黄の溶出量が多く、平均電圧が低い、さらに比較例3の燃料電池用セパレータは、浸漬水への金属不純物及び硫黄の溶出量が多く、浸漬水の導電率が高く、60時間で短絡するという欠点が生じた。

【0062】

【発明の効果】

本発明の燃料電池用セパレータは、長時間運転しても電池特性の劣化が生じ難い燃料電池用セパレータである。

また、本発明の燃料電池は、長時間運転しても電池特性の劣化が生じ難い燃料電池用セパレータを有する高性能な燃料電池である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例になる燃料電池用セパレータの形状の一例を示すである。

【図 2】

図 1 の X - X 断面図である。

【図 3】

本発明の他の一実施例になる燃料電池用セパレータの形状の一例を示すである。

【図 4】

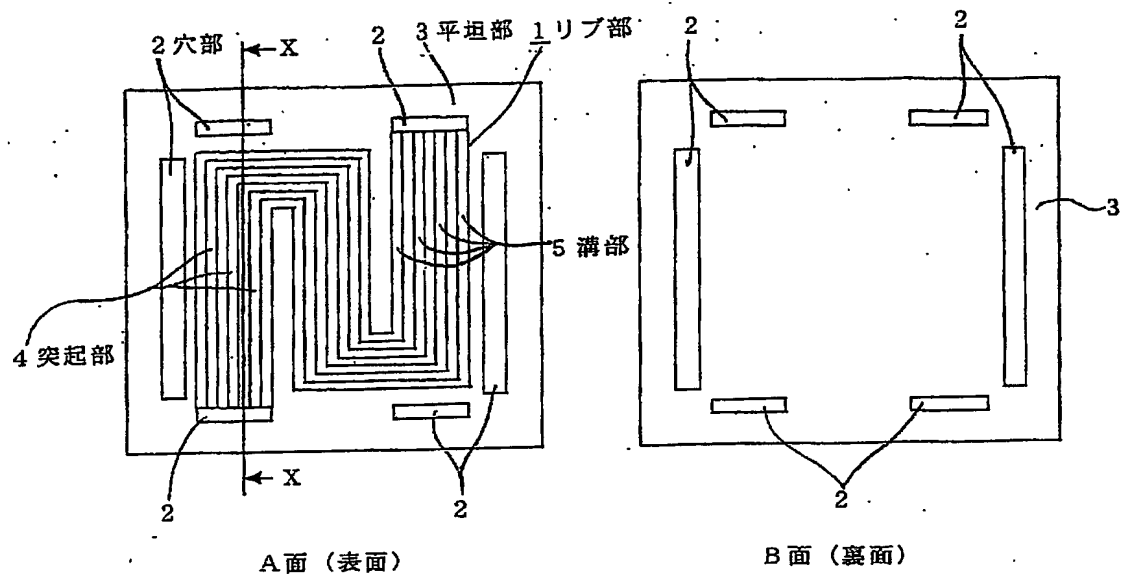
図 3 の Y - Y 断面図である。

【符号の説明】

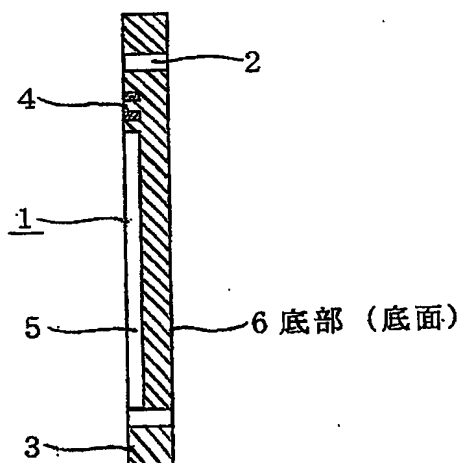
- 1 リブ部
- 2 穴部
- 3 平坦部
- 4 突起部
- 5 溝部
- 6 底部（底面）

【書類名】 図面

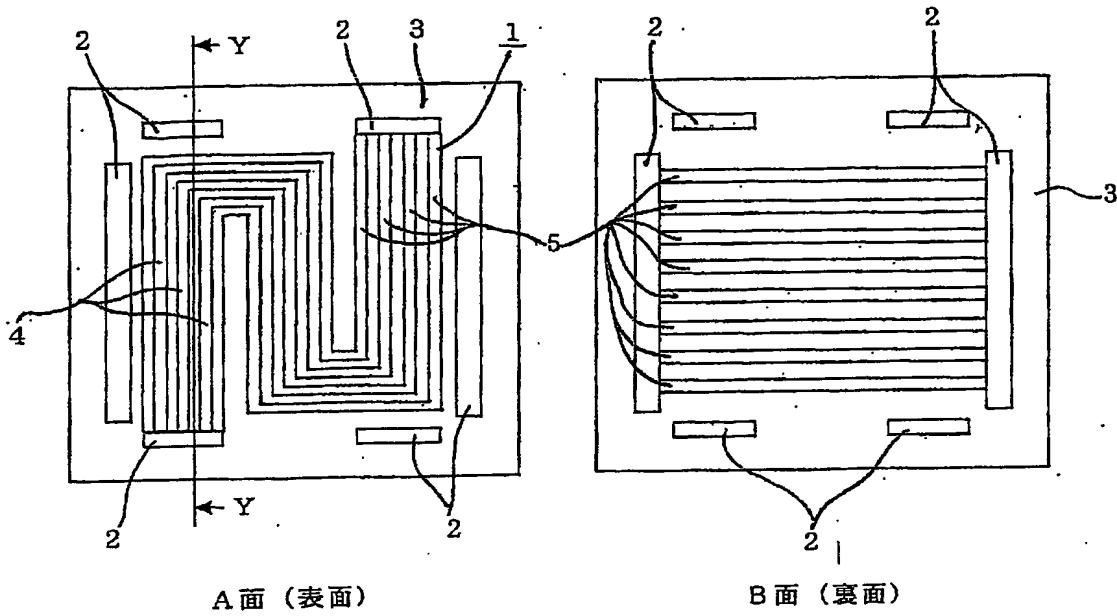
【図1】



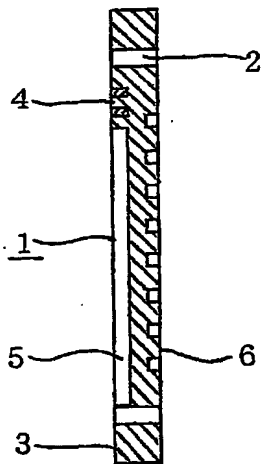
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長時間運転しても電池特性の劣化が生じ難い燃料電池用セパレータ及びこれを用いる燃料電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛粉及び樹脂を含む成形体からなり、80℃に保った成形体体積の30倍の水に100時間浸漬した後の、浸漬水中に溶出したナトリウム、カリウム、鉄、ニッケル、マグネシウムの合計濃度が20ppm以下及び硫黄の濃度が30ppm以下である燃料電池用セパレータ及び前記記載の燃料電池用セパレータを有してなる燃料電池。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日	1993年 7月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名	日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.